

ОСНОВЫ МИНЕРАЛОГЕННОЙ ИНЖЕНЕРИИ В БЕТОНОВЕДЕНИИ

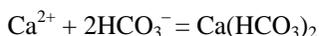
Кучеренко А.А., *д.т.н., проф.*

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

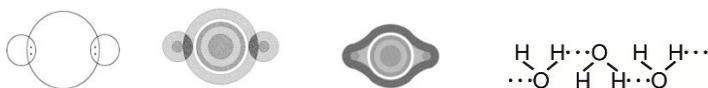
Бетонovedение – это сознательное создание бетона с наперёд заданными свойствами, основанное на знании основных законов физики, структурной химии, химической термодинамики, основ минералогенной инженерии и методов физико-химического анализа веществ.

Прежде чем создать материал с заданными свойствами необходимо разработать единый критерий оценки свойств исходного сырья, полуфабриката (на каждом технологическом переделе при любых режимах его переработки) и конечного продукта (бетона). Фундаментальные законы физики и химии говорят, что в природе нет ничего, кроме электричества: плюса и минуса. Их взаимодействие порождает твёрдое тело, жидкую и газообразную фазы. Сила их взаимодействия определяет прочность твёрдой, жидкой и газообразной фаз. А межатомные (межмолекулярные и т.п.) связи могут быть ионными, ковалентными, металлическими, водородными, дисперсионными и др. Принцип действия некоторых из них [1]:

- ионные, когда взаимодействуют разноимённо заряженные ионы:



– ковалентные, когда электрон одного атома с электроном другого атома образуют одну или несколько общих электронных пар, рис. 1 (фигура 1, где одна точка – один электрон). При сближении взаимодействующих атомов электронное облако одного атома перекрывается с электронным облаком другого атома, рис. 1 (фигура 2, затемнённая зона). В этой зоне величина общего заряда и плотность повышаются. Стабилизация (уравновешивание) плотности зарядов приводит к обобществлению электронов – индивидуальные для каждого атома становятся общими для 3-х атомов, фигура 3. Результатом общего электронного облака, рис.1 (фигура 3, тёмная зона). стало новое вещество (молекула): плотное, жидкое или газообразное с соответствующими физико-механическими свойствами.



Фигуры 1 2 3 4
Рис. 1. Схема межатомных химических связей, создающих новое вещество

Связь электронейтральных атомов, молекул и др. частиц между собой за счёт взаимного притяжения обеспечивается силами вандерваальса (рис.1, фигура 4), носит название вандерваальсового взаимодействия и обозначается тремя точками (•••). Энергия их определяет теплоту испарения (сублимации) молекулярных веществ и находится в пределах 0,1 - 40 кДж/моль. Она обусловлена появлением сил притяжения между мультиполями, мгновенно возникающими в атомах из-за возбуждения в них внешних электронов [2]:

Протекание любых химических реакций связано с разрывом (диссоциацией) одних связей и возникновением других. Это сопровождается выделением или поглощением теплоты. Теплота химических реакций, характеризуется внутренней энергией системы (правой и левой частей химической реакции).

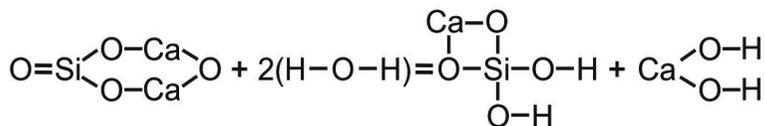
Внутренняя энергия любого вещества складывается из кинетической (поступательное, вращательное и колебательное движений) и потенциальной (сил притяжения или отталкивания электронов, атомов, молекул и др. участников химической реакции). Нас интересует потенциальная энергия межатомных связей (м.а.с.) веществ. Она оценивается в кДж/моль. Её мы принимаем за критерий оценки свойства твердого тела на любом технологическом переделе: от исходного сырья, полуфабрикатов в процессе изготовления и до конечного продукта. Величины энергий м.а.с. в процессе их преобразования, согласно химических реакций, можно найти в справочниках. Определяют её по величине энергии отрыва одного атома от другого. Методы определения энергии диссоциации (отрыва) ИК-спектроскопические, кинетические, термохимические и др.

При создании материала с заданными свойствами надо учесть основные положения структурной химии и химической термодинамики.

Структурная химия позволяет наглядно познакомиться с основами простейшего изображения межатомных и межмолекулярных связей. Аналог знакомства со структурной химией приведён на примере гидратации одного из минералов цемента[3]:



Структурная формула этой реакции:



Фигуры 5

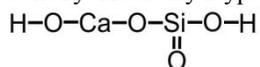
6

7

8

Анализируем результаты структурной химии компонентов реакции.

1. Структуру минерала (кристалла, молекулы и т.п.) можно изображать с различной комбинацией расположения атомов относительно друг друга. Например, структура гидросиликата кальция может быть представлена фигурой 7, а также фигурой 9. Однако в фигуре 9 суммарная энергия м.а.с. больше, чем в фигуре 7. Там где меньшая величина м.а.с. по закону химии гидроминерал (минерал, молекула и т.п. комплекс) термодинамически более устойчив и потому принимается за основу. Поэтому в уравнении принята фигура 7.



Черточка означает межатомные связи. Каждый конец черточки это один электрон, т.е. с одной стороны конец черточки – это электрон атома H, с другой стороны – атома кислорода O.

Фигура 9

Одна черточка – одинарная связь, две и более – двойная, тройная и др. Одинарные м.а.с. обладают гибкостью и потому полученный материал податлив и эластичен. Кратные (двойные и др.) связи более жёсткие и строительный материал характеризуется жёсткостью, хрупкостью, но и повышенной прочностью. Кратные связи короче и сильнее одинарных.

2. Возможность распознавания качества структуры бетона. 2^x валентные атомы Ca дают цепочечную и плоскую структуру твёрдого тела; 3^x валентные Fe и Al – на 2/3 дают цепочечную или плоскую структуры и на 1/3 – пространственную; 4^x валентные (силикаты Si) дают пространственную структуру [4]; 6-ти и 8 [5] валентная сера с еще большими элементами разветвленного пространства при создании твердого тела (эттрингит). Знание этого позволяет нам выбрать нужную структуру, обеспечивающую бетону заданные свойства (например, долговечность в конкретных условиях), а, следовательно, и выбрать нужное по качеству исходное сырье с содержанием нужных атомов. И тогда при равной механической прочности, плоская или пространственная структуры придадут бетону разные физические свойства и долговечность.

Химическая термодинамика предполагает:

1. Назначение величины энергии межатомных связей. Учитывают тип и характер межатомных связей, таблица 1.

Энергия связи – это работа, затраченная на разрыв этой связи между атомами, молекулами и т.п., составляющих один моль вещества. Энергия связей зависит от полярности (электроотрицательности), типа и кратности межатомных связей.

Таблица 1. Характеристика некоторых межатомных связей

Связь	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Связь	Длина, пм	Энергия, кДж/моль
C–C	154	343	C–O	143	351
C=C	133	615	C=O	123	711
C≡C	131	812	C≡O	113	1096

Меядерное расстояние между химически связанными атомами называется длиной химической связи. Энергия связей увеличивается при уменьшении их длины наоборот понижается при увеличении её. С ростом полярности уменьшается межатомное расстояние. Повышение кратности связи уменьшает межатомное расстояние и, соответственно, увеличивает энергию диссоциации (разрыва). Давление сокращает длину м.а.с., повышая плотность и прочность твёрдого тела, а повышение температуры удлинит межатомные расстояния, снижая плотность и прочность бетона.

Расчёт энергии м.а.с. исходного сырья и новообразований, таблица 2. Определяем величину теплового эффекта реакций (T_3). Это дает возможность по знаку (+ или –) понять эндо- или экзотермическая реакция, по величине - затратный или энергетически выгодный процесс. Оцениваем его эффективность, таблица 3, в сравнении с другими реакциями.

Анализируют данные таблиц 2, 3 и 4. По табл. 2 определяют вид реакций и их эффективность. Определяют количество и вид сильных и слабых связей и заносят в табл. 3. . Оценивают атомарное содержание минеральных вяжущих, таблица 4.– в конечном продукте.

Разрабатывают технологию минералогенной инженерии в области вяжущих веществ: определяют вид и количество слабых межатомных связей (например, у извести их 50% вида Н-О); выбирают модификатор с более прочными связями (например, Si-O с величиной связи, в 3 раза большей, чем Н-О); внедряют модификатор в состав (структуру) например, гидратной извести [8,9] и назначают условия или режимы их взаимодействия. Получают бетон и анализируют его качество: вид и количество новых гидроминералов, структуру и физико-механические

свойства бетона. Результаты исследований подтверждают рентгено-структурными, оптико-микроскопическими и др. исследованиями.

Таблица 2. Энергия межатомных связей исходных компонентов и продуктов гидратации минерала белита [6]

Исходные вещества и продукты	Вид связи	Колич–во связей, шт.	Энергия одной связи, кДж/моль	Общая энергия связей, кДж/моль
Расход исходных веществ и энергии их связей				
2CaO·SiO ₂	Ca–O	4	1075,6	4302
	Si–O	2	1849	3698
	Si=O	1	1861	1861
Всего				9861
2H ₂ O	H–O	4	459,5	1838
Сумма энергии связей исходных веществ:				11699
Приход новообразований и энергии их связей				
CaO·SiO ₂	Ca–O	2	1184	2368
	Si–O	4	1849	7396
H ₂ O	H–O	2	459,5	919
Всего				10683
Ca(OH) ₂	Ca–O	2	1184	2368
	H–O	2	459,5	919
Всего				3287
Сумма энергии м.а.с. новообразований				13970
Тепловой эффект: 13970–11699 = +2271				+2271

Таблица 3. Количественные показатели энергии межатомных связей 1 кг минеральных вяжущих [7]

Свойства	ВПГ	ПВГ	СИ	ИКВ	ПЦ
T ₃ , кДж	2470	2167	49686	23695	8155
Количество слабых связей, %:					
Н–О	-	-	-	12	-
Н–О + S–O	62	44	-	-	48
Н–О + C–O	-	-	40	-	-
Двойных связей, %					
- в исходном сырье	13	17	42	29	5
- в бетоне	6	8	7	12	0

Цели и задачи наноинженерии в технологии бетона:

1. Замена функциональных групп остова твёрдого тела (например, –ОН на –СН₃) с целью повышения стойкости его в окружающей среде.
2. Удаление функциональных групп и продолжение остова твёрдого тела с целью «сшивки» его с другим твёрдым телом.

Таблица 4. Атомарное содержание минеральных вяжущих

Вид ато- ма	Вид вяжущего и количество атомов, (%)				
	ВПГ	ПВГ	ИВ	ИКВ	ПЦ
Ca	8,3	8,3	9,1	17	11,3
Si				7,9	3,9
Fe					0,5
Al					0,9
S	8,3	8,3			0,5
C			9,1		
∑Me	16,6	16,6	18,2	24,9	17,1
H	33,3	33,3	12,5	44	44,7
O	50,1	50,1	45,5	32,2	38,2
∑H+O	83	83	82	76	83

3. Замена слабых связей на более сильные (например, Ca–O на Si–O) с целью повышения плотности и прочности и дающие новые водостойкие образования (например, CSH вместо Ca(OH)₂, т.е. преобразование воздушного вяжущего в гидравлическое).

4. Формирование пространственной структуры остова твёрдого тела (например, введение многовалентных атомов металла, типа углерода и т.п.).

5. Подбор исходного сырья для получения бетона с заданными термодинамическими характеристиками, например, для реализации гипотезы «долговечность строительного материала можно обеспечить, если его термодинамические характеристики (ТДХ) будут близки к ТДХ окружающей среды, в которой он эксплуатируется».

6. По заданным ТДХ строительного материала выбирают исходное сырьё, состав бетонной смеси и назначают технологические режимы его изготовления, т.е. сквозное проектирование состава бетона с заданными свойствами по ТДХ исходного сырья и конечного продукта.

7. Преобразование химической энергии межатомных связей новообразований бетона в механическую, т.е. оценка прочности бетона (и других свойств) по ТДХ конечного продукта.

Выводы

Теоретические основы минералогенной инженерии в технологии бетона с целью создания его с улучшенными или наперёд заданными свойствами – это путь получения строительного материала от нано– к макроуровню (от теории к практике) на базе знаний фундаментальных законов химии и физики.

Summary

Modification by additives of mixing water of concrete mixes changes the very nature of the medium from acidic to alkaline, which changes the degree of ionization, the type and charge of the ions, the direction of chemical reactions and determine the different mechanism of their interaction with mineral binder. Necessity of its accounting is obvious.

Литература

1. Кучеренко А.А. Химическая термодинамика углекислотной коррозии кальция // А.А. Кучеренко Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. -№12 (167), 2012. – С.32-34. РФ
2. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. – М.: Диалог-МГУ, 2000. -292 с.
3. Кучеренко А.А. Трансформация энергии межатомных связей цементного вяжущего А.А. Кучеренко Вісник ОДАБА. – 2011. - №40. – Зовнішрекламсервіс - С. 183-187
4. Кучеренко А.А. Теория твердения бетона А.А. Кучеренко Технологии бетонов. – 2009. – Ч. 2, № 6. – С. 5–7. РФ.
5. Кучеренко А.А. Структурные и термодинамические характеристики этtringита А.А. Кучеренко //Технологии бетонов.– №9-10. 2012. – С. – .РФ
6. КузнецоваТ.В. Физическая химия вяжущих материалов /Т.В. Кузнецова. И.В. Кудряшов, В.В.Тимашев. –М.: Высш. шк, 1989. – 384 с.
7. Кучеренко А.А. О трансформации энергии межатомных связей минеральных вяжущих веществ А.А. Кучеренко Вісник ОДАБА. – 2011. - №40. – Зовнішрекламсервіс - С. 176-182
8. Кучеренко А.А. Химическая термодинамика гидратации известкового вяжущего / А.А. Кучеренко Албу Хасан Ахмед Моуса Абдулхаді Вісник ОДАБА. – 2012. - №47. – Зовнішрекламсервіс - С. 209-214
9. Саницький М.А. Концепція підвищення ефективності використання негашеного вапна в будівельних композитах //М.А.Саницький, Я.Б.Якимечко. Будівельні матеріали та виробі, №2 (79), -С. 4-6.